

BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE

Cerámica y Vidrio

A R T I C U L O

Análisis microestructural por DRX de CaO obtenido a partir de carbonato cálcico molido (CCM)

J. BASTIDA, C. BOLÓS, P. PARDO, F. J. SERRANO

Dto. Geología. Universidad de Valencia. Burjassot (Valencia).

Se estudia el desarrollo cristallino de CaO obtenido por calcinación (a temperatura máxima constante de 960°C y distintos tiempos de permanencia) de un carbonato cálcico molido (CCM) proveniente de Clariana (Tarragona). Aplicando un método de análisis microestructural simplificado, de una sola línea, se analizan las reflexiones 111, 200, 220 y 311, asociadas a planos estructurales de mayor expresión morfológica y por ende de menor velocidad de crecimiento cristallino, obteniéndose valores de tamaño de cristalito, con diferencias significativas para las distintas direcciones registradas y situados entre 334 y 3796 Å. El orden de las correspondientes velocidades de crecimiento de cristalito analizadas es $111 < 100 < 110 < 311$, coincidente con el de preferencia morfológica establecida por la ley de Donay y Harker.

Palabras clave: Cal, tamaño, cristalito, difracción, rayos X

XRD Microestructural analysis of limes obtained from GCC

The development of limes obtained by firing of a ground calcium carbonate (GCC) from Clariana (Tarragona), at constant maximum temperature (960 °C) and at different permanence times was studied. Reflections 111, 200, 220, 311, corresponding to structural planes of higher morphological appearance (and, as a result, of slower crystallite growing rate), are analyzed using a single line simplified XRD method. Values of crystallite size obtained by this way are significantly different for the different studied directions, and range from 334 Å to 3796 Å. The order of crystallite growing rates is $111 < 100 < 110 < 311$ which agrees the order of morphological prevalence, according to the Donay & Harker's law.

Key words: Lime, crystallite, size, diffraction, X ray

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETO

La cal se produce en distintos tipos de hornos, determinando la severidad de la calcinación (tiempo y temperatura) el grado de porosidad y reactividad de la cal obtenida; menos severidad implica más porosidad, menos dureza y mayor reactividad. Es de gran interés que las calizas utilizadas como materia prima sean de gran pureza, por cuanto en el curso de la calcinación, los componentes de las impurezas (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) reaccionan con CaO dando lugar a diferentes fases, de modo que el contenido en CaO del producto puede reducirse hasta el 95 % aún utilizando calizas muy puras (1).

La cinética de descomposición de CaCO_3 ha sido abordada en diversos trabajos desde el trabajo inicial de Britton y col. (2). En los trabajos de Fischer (3,4), se efectúa una caracterización física de la cal obtenida, aportándose, en el segundo trabajo, tamaños de cristalito aparente obtenidos para [100] a partir de medidas en la reflexión 200. El objeto del presente trabajo ha sido la obtención de información microestructural por DRX para un mayor número de direcciones. En este trabajo se pretende el seguimiento de la estabilización de la velocidad de crecimiento en una calcinación a 960 °C y comparar la velocidad de crecimiento en distintas direcciones cristalográficas con significación morfológica.

2. MATERIALES

Se ha utilizado un carbonato cálcico molido (CCM) de gran pureza, de referencia Microcarb 4, suministrado por S.A. Reverté (Bellvei, Tarragona) obtenido con calizas microcristalinas de la zona Clariana

- El Gornal (Baix Penedés, Tarragona), materiales cuyas características microestructurales fueron descritas por Signes y col. (5).

La composición química del CCM utilizado expresado en tanto por ciento en peso es: $\text{SiO}_2 = 0.41$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.19$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.06$, $\text{CaO} = 54.92$, $\text{MgO} = 0.25$, $\text{Na}_2\text{O} < 0.01$, $\text{K}_2\text{O} = 0.02$, Pérdida por calcinación = 43.39; Total = 99.54

La distribución granulométrica del CCM, se recoge en la figura 1.

3. MÉTODOS EXPERIMENTALES

Las muestras de CaO se obtuvieron por calcinación de 2-3 gr. de CCM en crisoles de porcelana a una temperatura fija de 960°C y a diferentes tiempos de permanencia con enfriamiento muy rápido ("quenching") desde la temperatura del horno hasta temperatura ambiente. Para llevar a cabo las cocciones se ha utilizado un horno eléctrico programable que mantiene la temperatura deseada con una oscilación de $\pm 1^\circ\text{C}$ ($T_{\text{max}}: 1300^\circ\text{C}$, capacidad 4l).

La muestra se conservaba aislada de la humedad para evitar su hidratación hasta el momento de la medida en el difractor.

Las medidas de DRX se han hecho con un difractor convencional SIEMENS D-500, operado bajo el sistema DIFFRAC-AT, de geometría Bragg-Brentano, utilizando la radiación $\text{K}\alpha$ de Cu y monocromador secundario (filtro de Niquel) trabajando a 40 kV y 20 mA; utilizando rendijas de apertura y de recepción grandes ($1^\circ, 1^\circ, 1^\circ$ y 0.15°) al efecto de obtener un elevado número de cuentas en tiempos no excesivamente largos.

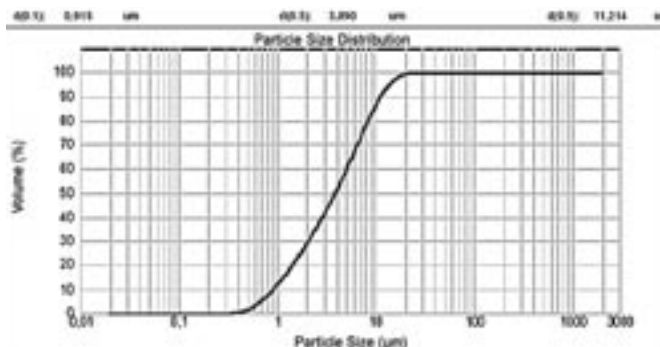


Figura 1. Curva granulométrica del material de partida (Microcarb-4)

La Tabla I presenta los datos de la ficha ICDD correspondiente al CaO (n° 37-1497), habiéndose verificado la inexistencia de picos de otras fases.

TABLA I.- FICHA ICDD n° 37-1497. (CaO)

d(Å)	I	h	k	l
2.7737	36	1	1	1
2.40587	100	2	0	0
1.70093	54	2	2	0
1.45050	16	3	1	1
1.38877	16	2	2	2
1.20257	6	4	0	0
1.10367	6	6	3	1
1.07576	16	4	2	0
0.98194	12	4	2	2
0.92572	6	5	1	1
0.85035	6	4	4	0
0.81313	10	5	3	1
0.80179	16	6	0	0

Las condiciones de medida e intervalos 2θ registrados se recogen en la Tabla II; se tomaron los registros de las reflexiones 111, 200, 220 y 311 por ser las cuatro primeras y más intensas reflexiones del registro del CaO, que corresponden a planos estructurales de mayor expresión morfológica y por ello a caras de menores velocidades de crecimiento cristalino (6), (7).

TABLA II.- CONDICIONES DE MEDICIÓN DE LAS MUESTRAS.

hkl	Intervalo ($^{\circ}2\theta$)	Paso ($^{\circ}2\theta$)	Tiempo de paso (seg)	Velocidad ($^{\circ}2\theta/\text{min}$)
111, 200	30.5-40.5	0.025	3.0	0.50
220	52.0-56.0	0.025	3.0	0.50
311	62.0-70.0	0.013	6.0	0.13

El análisis granulométrico de la materia prima utilizada se llevó a cabo en un analizador de tamaño de partícula por dispersión de radiación láser modelo "Mastersizer 2000", de Malvern Instruments, dispersando la muestra en agua empleando el accesorio Hydro 2000SM (A).

4. TRATAMIENTO DE DATOS DE DIFRACCIÓN

Para el tratamiento de datos adquiridos se utilizó el programa EVA del paquete DIFFRAC-AT; al perfil experimental se le aplicó la corrección de Rachinger (8). Para la obtención del tamaño de cristalito (L) se aplica la ecuación de Scherrer (9), utilizando para K el valor de 0.89 (sistema cúbico), y utilizando como valor de la anchura a media altura

corregida $[(2\omega)_M^2 - (2\omega)_0^2]^{1/2}$. Siendo $(2\omega)_M$, el valor experimental y $(2\omega)_0$, el valor del patrón. Para las reflexiones estudiadas 111, 200, 220 y 311 se han utilizado como patrones las reflexiones 110, 110, 202 y 113 obtenidas con una muestra de cuarzo monocristalino desprovisto de impurezas sometido a una molienda suave y en tamaño de grano (dado como diámetro esférico equivalente de las partículas separadas por sedimentación) entre 30 y 40 μm .

Las velocidades medias de crecimiento del tamaño aparente de cristalito (V) para cada tiempo de calcinación obtenidas por cociente entre el tamaño de cristalito para un tiempo determinado de calcinación y el tiempo de calcinación en minutos permite obtener unos valores fácilmente referibles a las dimensiones reales de la estructura cristalina (parámetros, distancias reticulares, distancias interatómicas).

5. RESULTADOS

La Tabla III refleja los valores experimentales de anchura a media altura -2ω (incorporando como error relativo, el correspondiente a 20 muestras en las mismas condiciones practicadas en la muestra de $t=120\text{min.}$) y los valores de tamaño de cristalito en las muestras de cal correspondientes a los diferentes tiempos de calcinación para las correspondientes direcciones ([111], [100], [110] y [311]). Los valores para cada tiempo son bastante similares en las tres primeras direcciones y algo mayores para la cuarta dirección.

TABLA III.- PARÁMETRO 2ω (CON SU ERROR RELATIVO) Y TAMAÑO (L) DE LOS CRISTALITOS DE CaO OBTENIDOS POR CALCINACIÓN DE CCM PARA LAS REFLEXIONES 100, 200, 220, 311

t(min)	(111)		(200)		(220)		(311)	
	2ω	L(Å)	2ω	L(Å)	2ω	L(Å)	2ω	L(Å)
120	0,264	334	0,261	343	0,266	357	0,255	394
240	0,127	1013	0,124	1093	0,127	1092	0,122	1277
360	0,112	1509	0,115	1379	0,112	1627	0,104	2664
600	0,115	1360	0,114	1425	0,112	1626	0,104	2664
1260	0,113	1455	0,114	1425	0,111	1692	0,106	2296
1920	0,115	1360	0,112	1531	0,114	1514	0,106	2296
4800	0,114	1405	0,113	1475	0,112	1627	0,101	3796
9115	0,115	1360	0,112	1531	0,114	1515	0,104	2665
14810	0,118	1245	0,113	1476	0,111	1693	0,105	2462
Error 2ω	(0.5%)		(0.0%)		(0.4%)		(0.8%)	

La figura 2 recoge los registros difractométricos de las reflexiones 111, 2 00, 220 y 311. (muestras ordenadas de menos tiempo a más tiempo).

En el presente trabajo, las velocidades medias de crecimiento de tamaño aparente de cristalito, son sensiblemente superiores a las registradas por Fischer (4), hecho que puede atribuirse al tamaño de partícula de la materia prima utilizada, que en nuestro caso es una calcita de granulometría muy fina (100% por debajo de 25 μm y tamaño medio de 3.8 μm), mientras que en el referido trabajo es una calcita espática pura, pero escasamente molturada (100% entre 2 y 0,8 mm).

La figura 3 muestra la variación lognormal de la velocidad de crecimiento de cristalito observada en las distintas direcciones.

6. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

El estudio microestructural practicado ha puesto de manifiesto la evolución isotérmica de tamaños de cristalito aparente en diferentes direcciones, a diferentes tiempos de cocción, no apreciándose variaciones significativas a partir de 360 minutos de permanencia.

Las medidas practicadas ponen de manifiesto que existe un amplio rango de tamaños de cristalito: 334 Å - 3796 Å, apreciándose

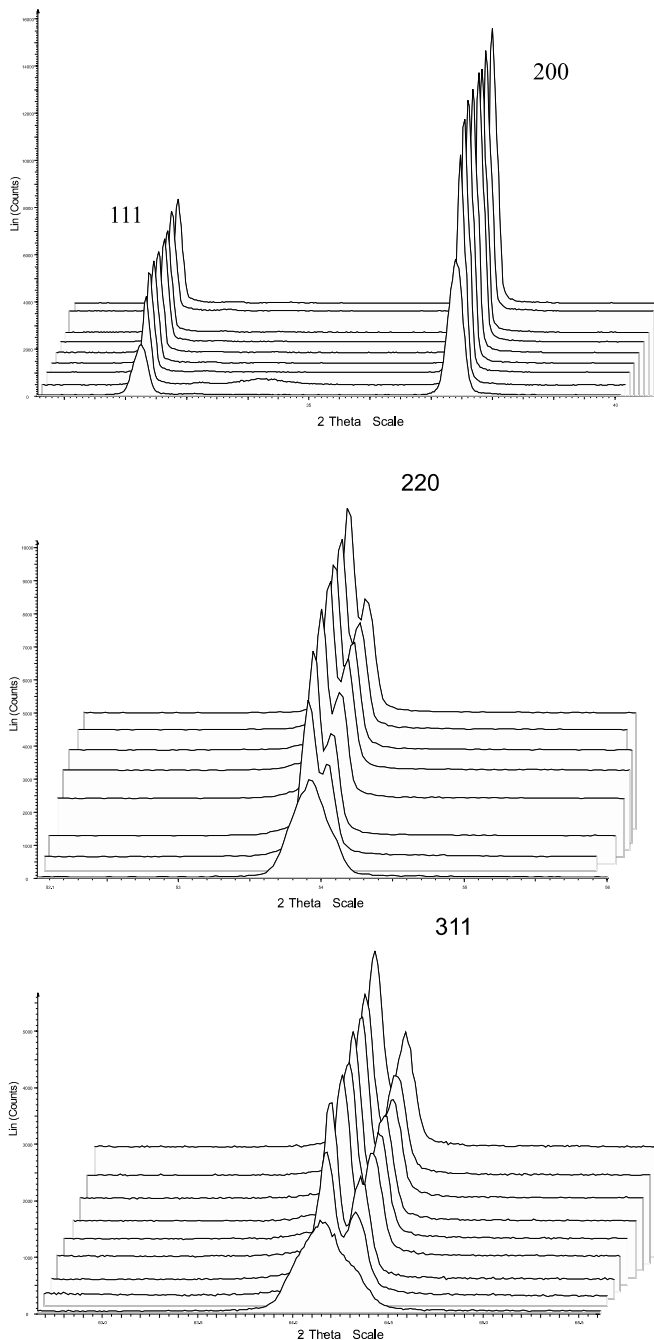


Figura 2. Registros difractométricos de las reflexiones 111, 200, 220 y 311

significativas diferencias de tamaño aparente de cristalito con la dirección, así los máximos valores medidos en la dirección [311] se sitúan generalmente entre 2220 Å y 2600 Å, mientras que para las demás direcciones son siempre inferiores a 1700 Å.

Para las direcciones observadas, el orden de velocidades de crecimiento de cristalito viene dado por $111 < 100 < 110 < 311$, orden que está de acuerdo con la ley de Donnay & Harker (1961) y en este caso es también consistente con la teoría de Harman & Perdock, teoría que permite además justificar la acusada diferencia existente entre los máximos valores registrados para la dirección [311], teniendo en cuenta que las caras (111), (100) y (110) son caras planas (contienen dos direcciones PBC) como se pone de manifiesto mediante la visualización de las correspondientes rebanadas de la estructura de CaO, representadas en la figura 4, obtenida con el programa ATOMS (10).

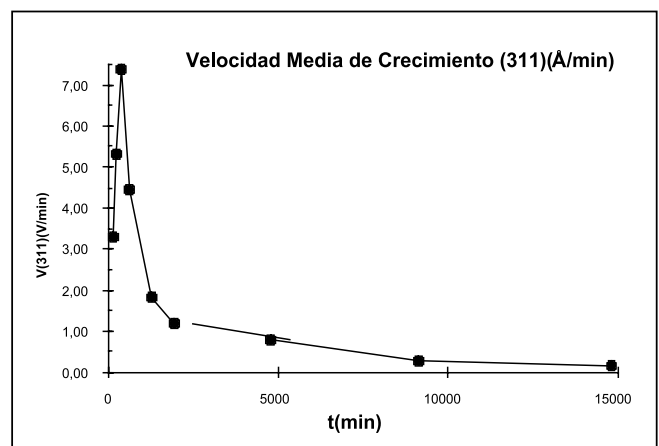
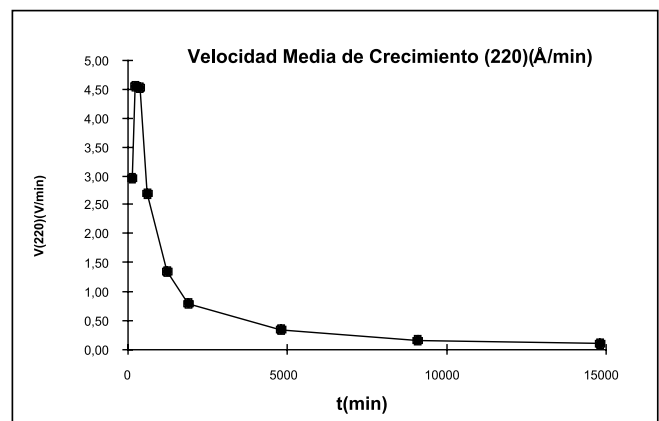
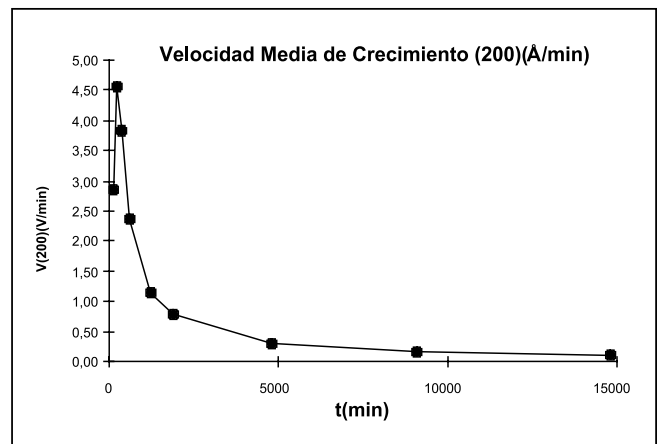
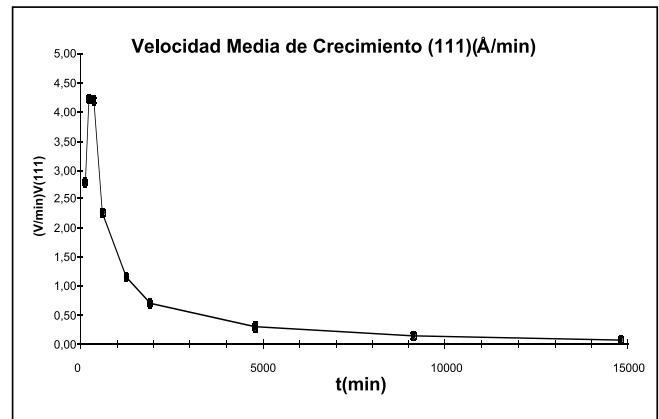


Figura 3.- Velocidad de crecimiento de cristalito observada en las distintas direcciones.

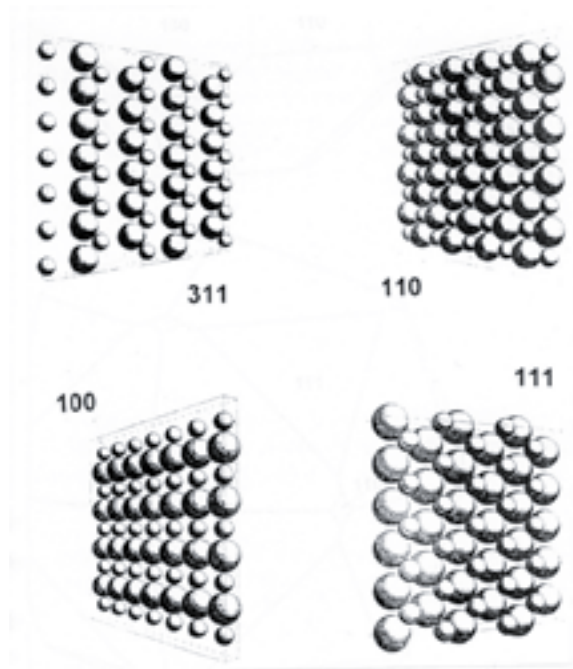


Figura 4.- Rebanadas estructurales de CaO para las direcciones indicadas estudiadas.

BIBLIOGRAFÍA

1. S.J. Lefond. "Industrial Minerals and Rocks". AIMMPE. 827 pp. Editor (1983).
2. H.T.S. Britton et al. " Calcination of Dolomite: I, Kinetties of Termal Descomposition of Calcite and of Magnesite". Trans. Faraday Soc, **48**, 63-69. (1952).
3. H.C. Fischer. " Calcination of Calcite: I, Efect of Heating Rate and Temperature on bulk density of Calcium Oxide", J. Am. Ceram. Soc. **38**, 245. (1955).
4. H.C. Fischer. " Calcination of Calcite: II, Size and Growth Rate of Calcium Oxide Crystallites", J. Am. Cer. Soc. **38**, 284. (1955)
5. M. Signes, F.J. Serrano y J.Bastida . "Característiques cristal·logràfiques i microestructurals de CCMs obtingudes amb cretes del Baix Penedès (Tarragona)". Edicions Alfons el Magnànim.IVEI. IAM **20**, 55-69. (1996)
6. A. Baronet. " Mineralogie". Collection Geosciences. Ed. Dunod, Paris, 325 pp. (1988).
7. W. Kleber " An introduction to Crystallography". Veb Verlag Technik, Berlin, 335pp. (1970).
8. R. Delhez, E.J. Mittemeijer. "An improved K_{α} elimination." J. Appl. Cryst. **8**, 609-611. (1975).
9. E.F. Bertaut. " Raies de Debye-Scherrer et repartition des dimensions des domaines de Bragg dans les poudres polycristallines". Acta Cryst. **3**, 14-19. (1950).
10. E. Dowty. "ATOMS. A computer program for displaying atomic structures". V.2.0. Shape Software. 1991.

Recibido: 01.02.03

Aceptado: 30.11.03



SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO

Abstracts ☐

¿Qué es la SECV? ☐

Organigrama ☐

Secciones ☐

Congresos ☐

Publicaciones ☐

Rel. Institucionales ☐

Premios Alfa de Oro ☐

Solicitud de afiliación ☐

Centro Cultural
c/ Ferraz, 11 3º dcha. 28080 Madrid
Tfno.: +34 - 91 735 58 40 ext.: 1176 / 1177
Fax: +34 - 91 735 58 43

Sede Social
Instituto de Cerámica y Vidrio
Despacho 176
Camino de Valdelatas s/n 28049 Madrid, Spain
Tlf: +34 - 91 735 58 40 extensiones: 1176 / 1177
Directo: 91 735 58 60; Fax: +34 - 91 735 58 43
web: secv.es; e-mail: secv@icv.csic.es